

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Eiji SHIRAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: CRYSTALLINE POLYESTER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-220223	July 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-220223

[ST.10/C]:

[JP2002-220223]

出 願 人

Applicant(s):

花王株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033743

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0519

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 白井 英治

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 青木 克敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶性ポリエステル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が 5, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0、重量平均分子量が 1 5 0, 0 0 0 ～ 8, 0 0 0, 0 0 0、融解熱の最大ピーク温度が 6 0 ～ 1 5 0℃、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点／ピーク温度）が 0. 6 ～ 1. 3 である結晶性ポリエステル。

【請求項 2】 分子量が 5 0, 0 0 0 以上の高分子量成分を 1 0 重量%以上含有してなる請求項 1 記載の結晶性ポリエステル。

【請求項 3】 結晶性ポリエステルにおけるカルボン酸成分とアルコール成分のモル比（カルボン酸成分／アルコール成分）が 0. 9 以上 1. 0 未満である請求項 1 又は 2 記載の結晶性ポリエステル。

【請求項 4】 カルボン酸成分が、炭素数 2 ～ 8 の脂肪族ジカルボン酸化合物を 6 0 モル%以上含有してなる請求項 3 記載の結晶性ポリエステル。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 いずれか記載の結晶性ポリエステルの結着樹脂として含有してなるトナー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられるトナーの結着樹脂として用いられ得る結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルの含有したトナーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真法における大きな課題の一つである低温定着性の向上を目的として、結晶性ポリエステルの結着樹脂としたトナーが検討されている（特開 2 0 0 1 - 2 2 2 1 3 8 号公報）。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、低温定着性と相反する性能、例えば、保存性及び、2 成分現像

方式ではキャリアへのスペントの防止等の耐久性、1成分現像方式ではブレードへの融着の防止等の耐久性に対しては、さらなる向上が望まれている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、トナーの結着樹脂として用いられた際に、トナーの低温定着性を確保し、かつその保存性及び耐久性においても優れた特性を発揮しうる結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルを含有したトナーを提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、数平均分子量が5,000～10,000、重量平均分子量が150,000～8,000,000、融解熱の最大ピーク温度が60～150℃、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点／ピーク温度）が0.6～1.3である結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルを結着樹脂として含有してなるトナーに関する。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の結晶性ポリエステルは、数平均分子量と重量平均分子量とがともに、以下に示す特定の範囲内にある点に特徴を有する。

【 0 0 0 7 】

結晶性ポリエステルの数平均分子量は、低すぎると保存性に、高すぎると生産性にそれぞれ悪影響を及ぼすため、5,000～10,000であり、好ましくは5,500～9,000、より好ましくは6,000～8,000である。

【 0 0 0 8 】

また、耐久性の観点から、結晶性ポリエステルは高分子量成分をある程度含有しているのが好ましいことから、結晶性ポリエステルの重量平均分子量は、150,000～8,000,000であり、好ましくは300,000～6,000,000、より好ましくは800,000～5,000,000である。

【 0 0 0 9 】

高分子量成分、特に分子量が50,000以上の高分子量成分は、弾性及び靱性が高く、トナーの耐久性の向上に有効であり、その含有量は、結晶性ポリエステル中、10重量%以上が好ましく、10～30重量%がより好ましく、13～25重量%が特に好ましい。

【0010】

本発明において、「結晶性」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点／ピーク温度）が0.6～1.3、好ましくは0.9～1.2、より好ましくは1.0より大きく1.2以下であることをいい、また「非晶質」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点／ピーク温度）が1.3より大きく4.0以下、好ましくは1.5～3.0であることをいう。

【0011】

本発明の融解熱の最大ピーク温度は、定着性、保存性及び耐久性の観点から、60～150℃、好ましくは80～140℃、より好ましくは100～130℃である。

【0012】

本発明の結晶性ポリエステルは、炭素数が2～6、好ましくは4～6の脂肪族ジオールを60モル%以上含有したアルコール成分と炭素数が2～8、好ましくは4～6、より好ましくは4の脂肪族ジカルボン酸化合物を60モル%以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られた樹脂が好ましい。

【0013】

炭素数2～6の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等が挙げられ、特に α , ω -直鎖アルカンジオールが好ましい。

【0014】

炭素数2～6の脂肪族ジオールは、アルコール成分中に、60モル%以上、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%含有されているのが望ましい。特に、その中の1種の脂肪族ジオールが、アルコール成分中の

70モル%以上、好ましくは80～95モル%を占めているのが望ましい。なかでも、1, 4-ブタンジオールが、アルコール成分中、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70～100モル%、特に好ましくは80～100モル%含有されているのが望ましい。

【0015】

アルコール成分には、炭素数2～6の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分が含有されていてもよく、該多価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2～3)オキサイド(平均付加モル数1～10)付加物等の2価の芳香族アルコールやグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。

【0016】

炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられ、これらの中ではフマル酸及びアジピン酸が好ましく、フマル酸がより好ましい。なお、脂肪族ジカルボン化合物とは、前記の如く、脂肪族ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1～3)エステルを指すが、これらの中では、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0017】

炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物は、カルボン酸成分中に、60モル%以上、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%含有されているのが望ましい。特に、その中の1種の脂肪族ジカルボン酸化合物が、カルボン酸成分中の60モル%以上、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%を占めているのが望ましい。なかでも、フマル酸が、カルボン酸成分中、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70～100モル%、特に好ましくは80～100モル%含有されているのが望ましい。

【0018】

カルボン酸成分には、炭素数 2 ～ 8 の脂肪族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸成分が含有されていてもよく、該多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；セバシン酸、アゼライン酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の 3 価以上の多価カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル（炭素数 1 ～ 3）エステル等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

なお、本発明の結晶性ポリエステルにおけるカルボン酸成分とアルコール成分のモル比（カルボン酸成分／アルコール成分）は、製造安定性の観点から、さらにアルコール成分が多い場合には、真空反応時に蒸発により樹脂の分子量を容易に調整できる観点から、0.9 以上 1.0 未満が好ましく、0.95 以上 1.0 未満がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

アルコール成分とカルボン酸成分は、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、120 ～ 230℃の温度で反応させること等により縮重合させることができる。具体的には、樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために 2 価の単量体を先ず反応させた後、3 価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。なお、本発明の結晶性ポリエステルを得るにはより高分子量化することが好ましく、反応液粘度が高くなるまで反応させるのが特に好ましい。高分子量化した結晶性ポリエステルを得るためには、前記のようにカルボン酸成分とアルコール成分のモル比を調整したり、反応温度を上げる、触媒量を増やす、減圧下、長時間脱水反応を行う等の反応条件を選択すればよい。なお、高出力のモーターを用いて、高分子量化した本発明のポリエステルを製造することもできるが、製造設備を特に選択せずに製造する際には、原料モノマーを非反応性低粘度樹脂や溶媒とともに反応させる方法も有効な手段である。

【 0 0 2 1 】

なお、結晶性ポリエステルが2種以上の樹脂からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した結晶性ポリエステルであるのが望ましい。

【0022】

さらに、本発明は、前記結晶性ポリエステルを結着樹脂として含有したトナーを提供する。結晶性ポリエステルの含有量は、結着樹脂中、好ましくは1～40重量%、より好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～30重量%であり、結着樹脂として、結晶性ポリエステルに加えて非晶質樹脂がさらに含有されているのが好ましい。

【0023】

非晶質樹脂としては、非晶質ポリエステル、非晶質ポリエステルポリアミド、非晶質スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、2種以上の樹脂成分が部分的に化学結合したハイブリッド樹脂、これらの混合物等が挙げられ、これらの中では、定着性や結晶性ポリエステルとの相溶性の観点から、非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂が好ましく、非晶質ポリエステルがより好ましい。

【0024】

非晶質ポリエステルも、結晶性ポリエステルと同様にして製造することができる。ただし、非晶質ポリエステルとするためには、

- ① 炭素数2～6の脂肪族ジオール、炭素数2～8の脂肪族カルボン酸化合物等の樹脂の結晶化を促進するモノマーを用いる場合は、これらのモノマーを2種以上併用して結晶化を抑制する、即ちアルコール成分及びカルボン酸成分のいずれにおいても、これらのモノマーの1種が各成分中10～70モル%、好ましくは20～60モル%を占め、かつこれらのモノマーが2種以上、好ましくは2～4種用いられていること、又は
- ② 樹脂の非結晶化を促進するモノマー、好ましくはアルコール成分ではビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が、またはカルボン酸成分ではアルキル基もしくはアルケニル基で置換されたコハク酸が、アルコール成分中又はカルボン酸成分中、好ましくは両成分のそれぞれにおいて30～100モル%、好ま

しくは50～100モル%用いられていることが好ましい。

【0025】

また、非晶質ポリエステルポリアミドは、前記の多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分に加えてさらに、アミド成分を形成するために、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、ε-カプロラクタム等のアミノカルボン酸類、プロパノールアミン等のアミノアルコール等が原料モノマーとして用いられ、これらの中ではヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムが好ましい。

【0026】

非晶質ポリエステルポリアミドも、非晶質ポリエステルと同様にして製造することができる。

【0027】

本発明において、ハイブリッド樹脂は、2種以上の樹脂を原料として得られたものであっても、1種の樹脂と他種の樹脂の原料モノマーから得られたものであっても、さらに2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものであってもよいが、効率よくハイブリッド樹脂を得るためには、2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものが好ましい。

【0028】

従って、ハイブリッド樹脂としては、各々独立した反応経路を有する二つの重合系樹脂の原料モノマー、好ましくは縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを混合し、該二つの重合反応を行わせることにより得られる樹脂が好ましく、具体的には、特開平10-087839号公報に記載のハイブリッド樹脂が好ましい。

【0029】

縮重合系樹脂の代表例としては、ポリエステル、ポリエステルポリアミド、ポリアミド等が挙げられ、これらの中ではポリエステルが好ましく、前記付加重合

系樹脂の代表例としては、ラジカル重合反応により得られるビニル系樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

非晶質樹脂の軟化点は、好ましくは70～180℃、より好ましくは100～160℃、ガラス転移点は、好ましくは45～80℃、より好ましくは55～75℃である。なお、ガラス転移点は非晶質樹脂に特有の物性であり、融解熱の最大ピーク温度とは区別される。

【 0 0 3 1 】

なお、非晶質樹脂が2種以上の樹脂からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した物性を有する非晶質樹脂であるのが望ましい。特に、低温定着性と耐高温オフセット性の観点から、軟化点が70℃以上、120℃未満の低軟化点樹脂と軟化点が120℃以上、160℃以下の高軟化点樹脂とが、好ましくは20/80～80/20の重量比（低軟化点樹脂/高軟化点樹脂）で併用されているのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の重量比（結晶性ポリエステル/非晶質樹脂）は、帯電性、保存性、低温定着性及び耐久性の観点から、1/99～50/50が好ましく、5/95～40/60がより好ましく、20/80～40/60が特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明のトナーには、さらに、着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【 0 0 3 4 】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これ

らは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれにも使用することができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1～40重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。

【0035】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等の正帯電性荷電制御剤及び含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ベンジル酸のホウ素錯体等の負帯電性荷電制御剤が挙げられる。

【0036】

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロブッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等のワックスが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよい。一般に、優れた低温定着性を得るためには、カルナウバワックス等の比較的融点の低いワックスが併用されることが好ましいが、本発明のトナーでは、それらの低融点ワックスの含有量が少量であっても、優れた低温定着性が発揮される。

【0037】

本発明のトナーは、混練粉碎法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたものであってもよいが、製造が容易であり、本発明の効果が顕著に発揮されることから、混練粉碎法により得られた粉碎トナーが好ましい。なお、混練粉碎法によりトナーを得る場合、結着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができ、乳化転相法では、結着樹脂、着色剤等を有機溶剤に溶解又は分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて疎水性シリカ等の流動性向上剤等が外添されて

いてもよい。トナーの体積平均粒径は、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0038】

本発明の結晶性ポリエステルを含有したトナーは、かかる結晶性ポリエステルにより、低温定着性が確保されているのみならず、低温定着性と相反する保存性及び耐久性にも優れたトナーである。

【0039】

本発明のトナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができるが、本発明のトナーは耐久性に優れる点から、二成分系現像剤としての使用が好ましい。

【0040】

【実施例】

〔軟化点〕

高化式フローテスター（（株）島津製作所製、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 1.96MPa の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするととき $h/2$ に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0041】

〔融解熱の最大ピーク温度及びガラス転移点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて 200°C まで昇温し、その温度から降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで冷却したサンプルを昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、融解熱の最大ピーク温度を求める。また、ガラス転移点は、前記測定で最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分から、ピークの頂点まで、最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0042】

〔樹脂の平均分子量及び分子量が50,000以上の高分子量成分の含有量〕

以下の方法により得られる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる

分子量分布を示すチャートから、分子量が50,000以上の高分子量成分の割合を求める。

① 試料溶液の調製

濃度が0.5 g / 100 ml になるように樹脂をクロロホルム中に溶解する。次いで、この溶液をポアサイズ2 μ m のフッ素樹脂フィルター（住友電気工業（株）製、FP-200）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

② 分子量分布測定

溶解液としてクロロホルムを毎分1 ml の流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μ l を注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものを用いる。

測定装置：CO-8010（東ソー製）

分析カラム：GMHLX+G3000HXL（東ソー製）

【0043】

結晶性ポリエステル製造例

表1、2に示す原料モノマー、ハイドロキノン2 g 及び酸化ジブチル錫4 g を窒素雰囲気下、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させた。さらに8.3 kPaにて所望の分子量の樹脂が得られるまで反応させて、樹脂a～iを得た。

【0044】

【表 1】

	樹脂 a	樹脂 b	樹脂 c	樹脂 d	樹脂 e
1,4-ブタンジオール	1010g(102)	812g(82)	911g(92)	911g(92)	911g(92)
1,6-ヘキサンジオール	——	260g(20)	130g(10)	130g(10)	130g(10)
フマル酸	1276g(100)	1276g(100)	1085g(85)	957g(75)	638g(50)
アジピン酸	——	——	238g(15)	396g(25)	792g(50)
数平均分子量	6,143	6,762	6,485	7,550	7,412
重量平均分子量	1,244,459	3,725,131	3,378,070	5,352,563	5,772,349
分子量が50,000以上の 高分子量成分の 含有量(重量%)	15.6	17.2	17.5	18.1	16.2
軟化点(℃)	139.5	128.3	117.2	97.7	71.2
融解熱の最大ピーク 温度(℃)	136.3	125.4	114.9	87.1	53.5
軟化点/ピーク温度	1.02	1.02	1.02	1.12	1.33

注) 括弧内の数値はモル比を示す。

【0045】

【表 2】

	樹脂 f	樹脂 g	樹脂 h	樹脂 i
1,4-ブタンジオール	812g(82)	812g(82)	812g(82)	911g(92)
1,6-ヘキサンジオール	260g(20)	260g(20)	260g(20)	130g(10)
フマル酸	1276g(100)	1276g(100)	1270g(100)	957g(75)
アジピン酸	——	——	——	596g(25)
数平均分子量	6,433	4,720	2,281	5,060
重量平均分子量	160,650	15,317	6,189	17,315
分子量が50,000以上の 高分子量成分の 含有量(重量%)	10.3	2.5	0.2	2.1
軟化点(℃)	125.3	120.2	115.3	87.6
融解熱の最大ピーク 温度(℃)	124.6	124.6	124.6	95.3
軟化点/ピーク温度	1.01	0.96	0.92	0.92

注) 括弧内の数値はモル比を示す。

【0046】

非晶質樹脂の製造例

表 3 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及び酸化ジブチル錫 4 g を窒素雰囲気下、220℃で8時間かけて反応させた後、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。さらに、210℃で無水トリメリット酸を反応系に添加し、所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂 A、B を得た。

【0047】

【表 3】

	樹脂 A	樹脂 B
BPA-PO ¹⁾	1575g(90)	420g(24)
BPA-EO ²⁾	163g(10)	1235g(76)
フマル酸	377g(65)	——
テレフタル酸	——	714g(86)
無水トリメリット酸	336g(35)	——
軟化点(℃)	155.6	101.2
融解熱の最大ピーク温度(℃)	67.1	62.8
軟化点/ピーク温度	2.32	1.61
ガラス転移点(℃)	65.3	61.1

注) 使用量の括弧内は重量比を示す。

1) ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物(平均付加モル数:2.2モル)

2) ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0048】

実施例 1、3～6、比較例 1～5

表 4 に示す結着樹脂、カーボンブラック「MOGUL L」(キャボット社製) 4 重量部、荷電制御剤「T-77」(保土谷化学工業社製) 1 重量部、ポリプロピレンワックス「NP-055」(三井化学社製) 1 重量部及びカルナバワックス「カルナバワックス C1」(加藤洋行社製) 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、同方向回転二軸押出機(混練部分の全長:1560mm、スクリー径:42mm、バレル内径:43mm)を用い、ロール回転速度を200回転/分、ロール内の加熱温度を100℃、混合物の供給速度を10kg/

時に調整して溶融混練した。混合物の平均滞留時間は約 18 秒であった。得られた溶融混練物を、冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにより粉碎し分級して、体積平均粒子径が $8.0 \mu\text{m}$ の粉体を得た。得られた粉体 100 重量部に、外添剤として「アエロジル R-972」（日本アエロジル（株）製）1.0 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

【0049】

実施例 2

荷電制御剤として「T-77」の代わりに「LR-147」（日本カーリット社製）1 重量部を、カーボンブラックの代わりに、シアン顔料「ECB-301」（大日精化社製）4 重量部を、それぞれ使用した以外は、実施例 1 と同様にし、トナーを得た。

【0050】

試験例 1〔低温定着性〕

トナー 4 重量部とシリコンコートフェライトキャリア（関東電化工業社製、平均粒子径： $90 \mu\text{m}$ ）96 重量部とを 10 分間ターブラーミキサーにて混合して現像剤を得た。次いで、複写機「AR-505」（シャープ（株）製）を、装置外での定着が可能なように解像した装置に現像剤を実装し、定着ロールの温度を 90°C から 240°C へと 5°C ずつ順次上昇させながら定着試験を行った。定着紙には、「Copy Bond SF-70NA」（シャープ社製、 75 g/m^2 ）を用いた。

【0051】

各定着温度で得られた画像を、500 g の荷重をかけた底面が $15 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm}$ の砂消しゴムで 5 往復擦り、擦る前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）を用いて測定した。両者の比率（擦り後／擦り前）が最初に 70% を超える定着ローラーの温度を最低定着温度とし、以下の評価基準に従って、低温定着性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0052】

〔評価基準〕

○ : 最低定着温度が 130°C 未満

△ : 最低定着温度が 1 3 0 ℃ 以上、1 4 0 ℃ 未満

× : 最低定着温度が 1 4 0 ℃ 以上、1 5 0 ℃ 未満

×× : 最低定着温度が 1 5 0 ℃ 以上

【 0 0 5 3 】

試験例 2 [耐久性]

トナー 4 重量部とシリコンコートフェライトキャリア（関東電化工業社製、平均粒子径：9 0 μ m ） 9 6 重量部とを 1 0 分間ターブラーミキサーにて混合して現像剤を得た。複写機「AR-505」（シャープ（株）製）を改造した装置（印字速度：A 4 （2 1 0 c m × 2 9 7 c m）紙にして 7 0 枚／分）に、現像剤を実装し、黒化率 5 % の A 4 原稿を 1 0 万枚連続印刷した後、キャリアに対するスペント量を TOC（型式：EMIA-110、HORIBA（社）製）を用いて測定し、以下の評価基準に従って、耐久性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 4 】

[評価基準]

○ : スペント量が 0 . 0 5 重量 % 未満

△ : スペント量が 0 . 0 5 重量 % 以上、0 . 1 0 % 重量未満

× : スペント量が 0 . 1 0 重量 % 以上、0 . 1 5 重量 % 未満

×× : スペント量が 0 . 1 5 重量 % 以上

【 0 0 5 5 】

試験例 3 [保存性]

直径 3 0 m m、高さ 5 5 m m の容器にトナー 4 g を入れて温度 5 5 ℃ 湿度 6 0 % の環境下で 1 2 0 時間放置し、トナーの凝集の程度を目視により判断し、以下の評価基準に従って、保存性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 6 】

[評価基準]

○ : 凝集が全く認められない。

△ : 凝集が殆ど認められない。

× : 凝集が認められる。

×× : 2 4 時間放置後で既に凝集が認められる。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

		結着樹脂	低 温 定 着 性	耐久 性	保存 性
実 施 例	1	b/A/B=20/50/30	○	◎	◎
	2	b/A/B=20/50/30	○	◎	◎
	3	a/A/B=20/50/30	△	◎	◎
	4	c/A/B=20/50/30	○	◎	○
	5	d/A/B=20/50/30	◎	○	○
	6	f/A/B=20/50/30	○	○	○
比 較 例	1	e/A/B=20/50/30	◎	○	×
	2	g/A/B=20/50/30	○	×	×
	3	h/A/B=20/50/30	○	×	××
	4	i/A/B=20/50/30	◎	×	××
	5	A/B=50/50	×	◎	◎

注) 使用量は重量部を示す。

【 0 0 5 8 】

以上の結果より、所定の物性を有していない結晶性ポリエステルを用いた比較例 1～5 のトナーと対比して、実施例 1～6 のトナーは、低温定着性に優れ、かつ低温定着性と相反する特性である、保存性及び耐久性にも優れていることが分かる。また、結晶性ポリエステルを用いていない比較例 5 のトナーは、保存性及び耐久性には優れているものの、低温定着性に欠けている。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明により、トナーの結着樹脂として用いられた際に、トナーの低温定着性を確保し、かつその保存性及び耐久性においても優れた特性を発揮しうる結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルを含有したトナーを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

トナーの結着樹脂として用いられた際に、トナーの低温定着性を確保し、かつその保存性及び耐久性においても優れた特性を発揮しうる結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルを含有したトナーを提供すること。

【解決手段】

数平均分子量が5,000～10,000、重量平均分子量が150,000～8,000,000、融解熱の最大ピーク温度が60～150℃、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点／ピーク温度）が0.6～1.3である結晶性ポリエステル及び該結晶性ポリエステルを結着樹脂として含有してなるトナー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社